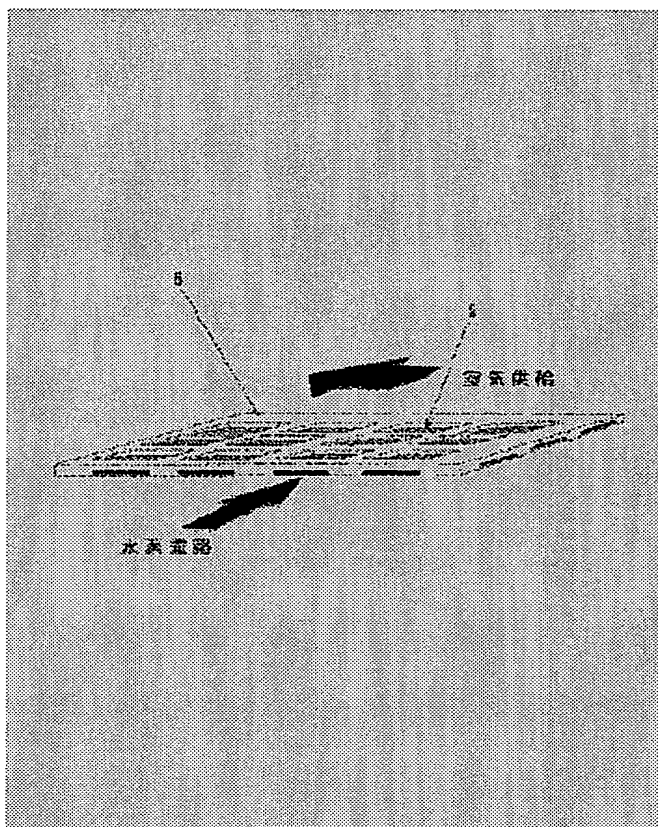


Patent number: JP2004063460
 Publication date: 2004-02-26
 Inventor: TANIGUCHI NOBORU
 Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
 Classification:
 - International: H01M8/02; H01M8/12
 - european:
 Application number: JP20030161952 20030606
 Priority number(s):

Abstract of JP2004063460

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid-state electrolyte fuel cell and its method, capable of obtaining a cell output even at a low temperature less than 500 deg.C and using a material easy to process with low cost as a separator, a housing material, etc., in a solid-state electrolyte fuel cell.
SOLUTION: The cell is composed of an oxide proton conductor with composition expressed in $\text{Ba}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{O}_{7-\alpha}$ (M : a trivalent rare-earth element, $0 \leq x \leq 0.3$, $0 < \alpha \leq 0.04$) and an electrode with a catalyst performance dominantly composed of platinum. An electrolyte has a film structure with a not more than 300 μm thick.



Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-63460

(P2004-63460A)

(43) 公開日 平成16年2月26日(2004.2.26)

(51) Int. Cl.⁷

H01M 8/02

H01M 8/12

F1

H01M 8/02

H01M 8/02

H01M 8/02

H01M 8/12

K

B

E

テーマコード(参考)

5H026

審査請求 未請求 請求項の数 31 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2003-161952(P2003-161952)

(22) 出願日 平成15年6月6日(2003.6.6)

(31) 優先権主張番号 特願2002-165456(P2002-165456)

(32) 優先日 平成14年6月6日(2002.6.6)

(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(特許庁注: 以下のものは登録商標)

テフロン

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(74) 代理人 100086737

弁理士 岡田 和秀

(72) 発明者 谷口 昇

大阪府門真市大字門真1006番地 松下

電器産業株式会社内

Fターム(参考) 5H026 AA06 CX04 CX05 CX07 CX10

EE02 EE05 EE13 EE18 HH00

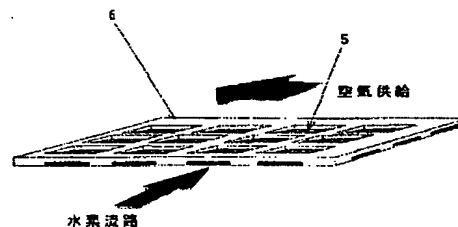
HH05

(54) 【発明の名称】 固体電解質型燃料電池およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 固体電解質型燃料電池において、500℃未満の低温においても、電池出力を得ることができるようにする。

【解決手段】 $Ba(Zr_{1-x}Ce_x)_{1-y}MyAl_zO_{3-\alpha}$ 、(Mは3価の希土類元素、 $1 \geq x \geq 0$ 、 $0.3 > y > 0$ 、 $0.04 > z \geq 0$ 、 $1.5 > \alpha > 0$)で表される組成の酸化物プロトン伝導体と、白金を主成分とする触媒性能を有する電極とで構成され、電解質が300μm以下の膜構造である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一対の電極を備え、前記電極間に固体電解質が設けられた固体電解質型燃料電池において、

前記固体電解質が、 $Ba(Zr_{1-x}Ce_x)_{1-y}MyAl_2O_{3-\alpha}$ 、(Mは3価の希土類元素およびInの群から選ばれた1種または2種以上の元素、 $1 > x > 0$ 、 $0.3 > y > 0$ 、 $0.04 > z > 0$ 、 $1.5 > \alpha > 0$)で表される組成の酸化物プロトン伝導体である固体電解質型燃料電池。

【請求項 2】

一対の電極を備え、前記電極間に固体電解質が設けられた固体電解質型燃料電池において、

前記固体電解質が、 $BaCe_{1-y}MyAl_2O_{3-\alpha}$ 、(Mは3価の希土類元素およびInの群から選ばれた1種または2種以上の元素、 $0.3 > y > 0$ 、 $0.04 > z > 0$ 、 $1.5 > \alpha > 0$)で表される組成の酸化物プロトン伝導体である固体電解質型燃料電池。

【請求項 3】

一対の電極を備え、前記電極間に固体電解質が設けられた固体電解質型燃料電池において、

前記固体電解質が、 $BaZr_{1-y}MyAl_2O_{3-\alpha}$ 、(Mは3価の希土類元素およびInの群から選ばれた1種または2種以上の元素、 $0.3 > y > 0$ 、 $0.04 > z > 0$ 、 $1.5 > \alpha > 0$)で表される組成の酸化物プロトン伝導体である固体電解質型燃料電池。

【請求項 4】

一対の電極を備え、前記電極間に固体電解質が設けられた固体電解質型燃料電池において、

前記固体電解質が、 $Ba(Zr_{1-x}Ce_x)_{1-y}MyAl_2O_{3-\alpha}$ 、(Mは3価の希土類元素およびInの群から選ばれた1種または2種以上の元素、 $1 > x > 0$ 、 $0.3 > y > 0$ 、 $0.04 > z > 0$ 、 $1.5 > \alpha > 0$)で表される組成の酸化物プロトン伝導体であり、前記固体電解質を支持する支持構造体が、樹脂材料からなる固体電解質型燃料電池。

【請求項 5】

一対の電極を備え、前記電極間に固体電解質が設けられた固体電解質型燃料電池において、

前記固体電解質が、 $BaCe_{1-y}MyAl_2O_{3-\alpha}$ 、(Mは3価の希土類元素およびInの群から選ばれた1種または2種以上の元素、 $0.3 > y > 0$ 、 $0.04 > z > 0$ 、 $1.5 > \alpha > 0$)で表される組成の酸化物プロトン伝導体であり、前記固体電解質を支持する支持構造体が、樹脂材料からなる固体電解質型燃料電池。

【請求項 6】

一対の電極を備え、前記電極間に固体電解質が設けられ

た固体電解質型燃料電池において、

前記固体電解質が、 $BaZr_{1-y}MyAl_2O_{3-\alpha}$ 、(Mは3価の希土類元素およびInの群から選ばれた1種または2種以上の元素、 $0.3 > y > 0$ 、 $0.04 > z > 0$ 、 $1.5 > \alpha > 0$)で表される組成の酸化物プロトン伝導体であり、前記固体電解質を支持する支持構造体が、樹脂材料からなる固体電解質型燃料電池。

【請求項 7】

10 一対の電極を備え、前記電極間に固体電解質が設けられた固体電解質型燃料電池において、

前記固体電解質が、 $Ba(Zr_{1-x}Ce_x)_{1-y}MyO_{3-\alpha}$ 、(Mは3価の希土類元素およびInの群から選ばれた1種または2種以上の元素、 $1 > x > 0$ 、 $0.3 > y > 0$ 、 $1.5 > \alpha > 0$)で表される組成の酸化物プロトン伝導体であり、前記固体電解質を支持する支持構造体が、樹脂材料からなる固体電解質型燃料電池。

【請求項 8】

20 一対の電極を備え、前記電極間に固体電解質が設けられた固体電解質型燃料電池において、

前記固体電解質が、 $BaCe_{1-y}MyO_{3-\alpha}$ 、(Mは3価の希土類元素およびInの群から選ばれた1種または2種以上の元素、 $0.3 > y > 0$ 、 $1.5 > \alpha > 0$)で表される組成の酸化物プロトン伝導体であり、前記固体電解質を支持する支持構造体が、樹脂材料からなる固体電解質型燃料電池。

【請求項 9】

30 一対の電極を備え、前記電極間に固体電解質が設けられた固体電解質型燃料電池において、

前記固体電解質が、 $BaZr_{1-y}MyO_{3-\alpha}$ 、(Mは3価の希土類元素およびInの群から選ばれた1種または2種以上の元素、 $0.3 > y > 0$ 、 $1.5 > \alpha > 0$)で表される組成の酸化物プロトン伝導体であり、前記固体電解質を支持する支持構造体が、樹脂材料からなる固体電解質型燃料電池。

【請求項 10】

請求項 4～9のいずれかに記載の固体電解質型燃料電池において、

40 前記酸化物プロトン伝導体の組成の前記Mが、In、Gd、YおよびYbの群から選ばれた1種または2種以上の元素からなる固体電解質型燃料電池。

【請求項 11】

請求項 4～9のいずれかに記載の固体電解質型燃料電池において、

前記電極が、白金担持カーボンからなる固体電解質型燃料電池。

【請求項 12】

50 請求項 4～9のいずれかに記載の固体電解質型燃料電池において、

前記電極が、微粒子白金と、前記酸化物プロトン伝導体と同成分の材料との混合物である固体電解質型燃料電池。

【請求項 13】

一対の電極を備え、前記電極間に固体電解質が設けられた固体電解質型燃料電池において、前記固体電解質がプロトン伝導体であり、前記一対の電極の一方が、白金を主成分とする電極であり、他方が、白金を担持する多孔質体からなる多孔質電極である固体電解質型燃料電池。

【請求項 14】

一対の電極を備え、前記電極間に固体電解質が設けられた固体電解質型燃料電池において、前記電極が、白金を主成分とする電極であり、前記固体電解質が酸化物プロトン伝導体であって、膜体と、該膜体を支持する支持構造体との一体化構造とされる固体電解質型燃料電池。

【請求項 15】

一対の電極を備え、前記電極間に固体電解質が設けられた固体電解質型燃料電池において、前記固体電解質が、酸化物プロトン伝導体であって、緻密焼結体と多孔焼結体との一体構造体である固体電解質型燃料電池。

【請求項 16】

請求項 13～15 のいずれかに記載の固体電解質型燃料電池において、前記固体電解質が、 $Ba(Zr_{1-x}Ce_x)_{1-y}MyAl_zO_{3-\alpha}$ 、(Mは3価の希土類元素およびInの群から選ばれた1種または2種以上の元素、 $1 > x > 0$ 、 $0.3 > y > 0$ 、 $0.04 > z > 0$ 、 $1.5 > \alpha > 0$)で表される組成の酸化物プロトン伝導体である固体電解質型燃料電池。

【請求項 17】

請求項 13～15 のいずれかに記載の固体電解質型燃料電池において、前記固体電解質が、 $BaCe_{1-y}MyAl_zO_{3-\alpha}$ 、(Mは3価の希土類元素およびInの群から選ばれた1種または2種以上の元素、 $0.3 > y > 0$ 、 $0.04 > z > 0$ 、 $1.5 > \alpha > 0$)で表される組成の酸化物プロトン伝導体である固体電解質型燃料電池。

【請求項 18】

請求項 13～15 のいずれかに記載の固体電解質型燃料電池において、前記固体電解質が、 $BaZr_{1-y}MyAl_zO_{3-\alpha}$ 、(Mは3価の希土類元素およびInの群から選ばれた1種または2種以上の元素、 $0.3 > y > 0$ 、 $0.04 > z > 0$ 、 $1.5 > \alpha > 0$)で表される組成の酸化物プロトン伝導体である固体電解質型燃料電池。

【請求項 19】

請求項 13～15 のいずれかに記載の固体電解質型燃料電池において、前記固体電解質が、 $Ba(Zr_{1-x}Ce_x)_{1-y}MyO_{3-\alpha}$ 、(Mは3価の希土類元素およびInの群から選ばれた1種または2種以上の元素、 $1 > x > 0$ 、 $0.3 > y > 0$ 、 $1.5 > \alpha > 0$)で表される組成の酸化物プロトン伝導体である固体電解質型燃料電池。

【請求項 20】

請求項 13～15 のいずれかに記載の固体電解質型燃料電池において、前記固体電解質が、 $BaCe_{1-y}MyO_{3-\alpha}$ 、(Mは3価の希土類元素およびInの群から選ばれた1種または2種以上の元素、 $0.3 > y > 0$ 、 $1.5 > \alpha > 0$)で表される組成の酸化物プロトン伝導体である固体電解質型燃料電池。

【請求項 21】

請求項 13～15 のいずれかに記載の固体電解質型燃料電池において、前記固体電解質が、 $BaZr_{1-y}MyO_{3-\alpha}$ 、(Mは3価の希土類元素およびInの群から選ばれた1種または2種以上の元素、 $0.3 > y > 0$ 、 $1.5 > \alpha > 0$)で表される組成の酸化物プロトン伝導体である固体電解質型燃料電池。

【請求項 22】

一対の電極、前記電極間に設けられた固体電解質および前記電極の両側に配置されたセパレータからなるセルを備えるとともに、前記セルを、集電体と共に囲むハウジングを備える固体電解質燃料電池において、

前記固体電解質が、 $Ba(Zr_{1-x}Ce_x)_{1-y}MyAl_zO_{3-\alpha}$ 、(Mは3価の希土類元素およびInの群から選ばれた1種または2種以上の元素、 $1 > x > 0$ 、 $0.3 > y > 0$ 、 $0.04 > z > 0$ 、 $1.5 > \alpha > 0$)で表される組成の酸化物プロトン伝導体であり、前記セパレータ、前記集電体および前記ハウジングの少なくともいずれか一つを、樹脂材料、カーボン材料および金属材料の少なくともいずれか一つで構成した固体電解質型燃料電池。

【請求項 23】

一対の電極、前記電極間に設けられた固体電解質および前記電極の両側に配置されたセパレータからなるセルを備えるとともに、前記セルを、集電体と共に囲むハウジングを備える固体電解質燃料電池において、前記固体電解質が、 $BaCe_{1-y}MyAl_zO_{3-\alpha}$ 、(Mは3価の希土類元素およびInの群から選ばれた1種または2種以上の元素、 $0.3 > y > 0$ 、 $0.04 > z > 0$ 、 $1.5 > \alpha > 0$)で表される組成の酸化物プロトン伝導体であり、前記セパレータ、前記集電体および前記ハウジングの少なくともいずれか一つを、樹脂材料、カーボン材料および金属材料の少なく

ともいづれか一つで構成した固体電解質型燃料電池。

【請求項 24】

一対の電極、前記電極間に設けられた固体電解質および前記電極の両側に配置されたセパレータからなるセルを備えるとともに、前記セルを、集電体と共に囲むハウジングを備える固体電解質燃料電池において、前記固体電解質が、 $BaZr_{1-y}MyAl_zO_{3-\alpha}$ 、(Mは3価の希土類元素およびInの群から選ばれた1種または2種以上の元素、 $0.3 > y > 0$ 、 $0.04 > z > 0$ 、 $1.5 > \alpha > 0$)で表される組成の酸化物プロトン伝導体であり、前記セパレータ、前記集電体および前記ハウジングの少なくともいづれか一つを、樹脂材料、カーボン材料および金属材料の少なくともいづれか一つで構成した固体電解質型燃料電池。

【請求項 25】

一対の電極、前記電極間に設けられた固体電解質および前記電極の両側に配置されたセパレータからなるセルを備えるとともに、前記セルを、集電体と共に囲むハウジングを備える固体電解質燃料電池において、前記固体電解質が、 $Ba(Zr_{1-x}Cex)_{1-y}MyO_{3-\alpha}$ 、(Mは3価の希土類元素およびInの群から選ばれた1種または2種以上の元素、 $1 > x > 0$ 、 $0.3 > y > 0$ 、 $1.5 > \alpha > 0$)で表される組成の酸化物プロトン伝導体であり、前記セパレータ、前記集電体および前記ハウジングの少なくともいづれか一つを、樹脂材料、カーボン材料および金属材料の少なくともいづれか一つで構成した固体電解質型燃料電池。

【請求項 26】

一対の電極、前記電極間に設けられた固体電解質および前記電極の両側に配置されたセパレータからなるセルを備えるとともに、前記セルを、集電体と共に囲むハウジングを備える固体電解質燃料電池において、前記固体電解質が、 $BaCe_{1-y}MyO_{3-\alpha}$ 、(Mは3価の希土類元素およびInの群から選ばれた1種または2種以上の元素、 $0.3 > y > 0$ 、 $1.5 > \alpha > 0$)で表される組成の酸化物プロトン伝導体であり、前記セパレータ、前記集電体および前記ハウジングの少なくともいづれか一つを、樹脂材料、カーボン材料および金属材料の少なくともいづれか一つで構成した固体電解質型燃料電池。

【請求項 27】

一対の電極、前記電極間に設けられた固体電解質および前記電極の両側に配置されたセパレータからなるセルを備えるとともに、前記セルを、集電体と共に囲むハウジングを備える固体電解質燃料電池において、前記固体電解質が、 $BaZr_{1-y}MyO_{3-\alpha}$ 、(Mは3価の希土類元素およびInの群から選ばれた1種または2種以上の元素、 $0.3 > y > 0$ 、 $1.5 > \alpha > 0$)で表される組成の酸化物プロトン伝導体であり、前記セパレータ、前記集電体および前記ハウジングの少なくともいづれか一つを、樹脂材料、カーボン材料および金属材料の少なくともいづれか一つで構成した固体電解質型燃料電池。

0)で表される組成の酸化物プロトン伝導体であり、前記セパレータ、前記集電体および前記ハウジングの少なくともいづれか一つを、樹脂材料、カーボン材料および金属材料の少なくともいづれか一つで構成した固体電解質型燃料電池。

【請求項 28】

請求項 22～27のいずれかに記載の固体電解質型燃料電池において、前記金属材料が、ステンレス鋼であって、鉄を主成分とし、20%以下のクロム元素を含有する固体電解質型燃料電池。

【請求項 29】

請求項 22～27のいずれかに記載の固体電解質型燃料電池において、前記金属材料が、ステンレス鋼であって、熱膨張係数が、 $9 \times 10^{-6} \sim 15 \times 10^{-6} / K$ である固体電解質型燃料電池。

【請求項 30】

一対の電極を備え、前記電極間に固体電解質が設けられ、前記電極が、白金を主成分とする電極であり、前記固体電解質が酸化物プロトン伝導体であって、膜体と、該膜体を支持する支持構造体との一体化構造とされる固体電解質型燃料電池の製造方法であって、少なくとも2枚以上の電解質スラリーのシートを重ね合わせて共焼結して前記一体化構造とする固体電解質型燃料電池の製造方法。

【請求項 31】

一対の電極を備え、前記電極間に固体電解質が設けられ、前記固体電解質が、酸化物プロトン伝導体であって、緻密焼結体と多孔焼結体との一体構造体である固体電解質型燃料電池の製造方法であって、有機バインダーの量を異ならせた緻密用および多孔用の電解質スラリーのシートを作製し、少なくとも2枚以上の前記シートを重ね合わせて共焼結して緻密焼結体と多孔焼結体との一体構造体とする固体電解質型燃料電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、固体電解質型燃料電池およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

燃料電池は、クリーンで省エネルギーが可能な発電装置、デバイスとして民生用の定置式や移動体電源として開発が進められている。具体的には家庭用コージェネレーションや電気自動車用電源として、注目されている。

【0003】

燃料電池には電解質の違いにより、室温付近で作動するものから高温1000℃付近で作動するタイプまである

が、現在開発が盛んに行われているのは、100℃以下で作動する燃料電池で、有機高分子を電解質にした高分子型燃料電池である。

【0004】

このタイプで用いられる高分子電解質のほとんどは、デュポン社の開発したパーフロロカーボンスルホン酸膜（商品名ナフイオン）膜であり、室温から100℃付近で高いプロトン導電率（ 1×10^{-2} から 1×10^{-1} S/cm）を示す。

【0005】

また、近年、2次電池に代わる携帯用電源としてマイクロ燃料電池と言われる極めて小型の燃料電池も注目されている。このタイプの電解質膜にもナフイオン膜が検討されている。燃料電池は、通常水素などの気体燃料と空気とを供給することにより電気を取り出す仕組みであるが、移動用、携帯用の燃料には、直接メタノール型とも呼ばれる、携帯が容易な液体燃料のメタノールが考えられている（例えば、特許文献1参照）。

【0006】

現状、ナフイオン膜を用いた高分子型燃料電池では、ナフイオン膜を、飽和含水状態に維持する必要がある、水分を管理する必要がある。

【0007】

これに対して、固体電解質型燃料電池は、電解質が固体であるために、いわゆる、ウォーターフリーであり、燃料電池全体を、液体を使わずに構成することができ、液漏れや液補充などの問題がない。

【0008】

【特許文献1】

特開 2001-143714

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来の固体電解質型燃料電池は、電解質としての酸化物イオン伝導体では500℃以下では、プロトンが伝導する現象は未だ報告されていない。すなわち、酸化物プロトン伝導体では、膜抵抗を低減させるため、薄膜化など検討されてはいるが、膜の機械的強度の問題から450μm程度が限界であり、充分な電池出力を得るには500℃以上の加熱が必要とされており、したがって、500℃未満のコージェネシスシステムや室温付近の携帯用の電源などの用途に使用することはできないという課題がある。

【0010】

また、1000℃前後の高温作動型の固体酸化物型燃料電池では、集合電池を作製する場合には、セパレータやハウジング材料などとして、加工性が悪く、コストが高いセラミックスや耐熱合金を使用せざるを得ないという課題もある。

【0011】

本発明は、上述の点に鑑みてなされたものであって、固

体電解質型燃料電池において、500℃未満の低温においても、電池出力を得ることができ、また、セパレータやハウジング材料等として、加工が容易で安価な素材を使用できる固体電解質型燃料電池およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明では、上述の目的を達成するために、次のように構成している。

10 【0013】

すなわち、本発明の固体電解質型燃料電池は、一対の電極を備え、前記電極間に固体電解質が設けられた固体電解質型燃料電池において、前記固体電解質が、例えば、 $Ba(Zr_{1-x}Ce_x)_{1-y}MyAl_zO_{3-\alpha}$ 、
（Mは3価の希土類元素およびInの群から選ばれた1種または2種以上の元素、 $1 > x > 0$ 、 $0.3 > y > 0$ 、 $0.04 > z > 0$ 、 $1.5 > \alpha > 0$ ）で表される組成の酸化物プロトン伝導体である。

【0014】

20 ここで、Mは、上述のように3価の希土類元素およびInの群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、3価の希土類元素としては、La、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Sc、Yが挙げられる。なお、2種以上の元素からなる場合には、それら元素の組成割合の和が、上述の組成Myにおけるyとなる。

【0015】

30 本発明によると、前記組成の酸化物プロトン伝導体を用いることによって、溶液の蒸発、散出、あるいは漏液のないウォーターフリーの固体電解質型燃料電池において、機械的強度に優れるとともに、500℃未満の室温付近までの低温においても、電池出力を得ることができる。

【0016】

また、本発明の固体電解質型燃料電池は、固体電解質を支持する支持構造体が、樹脂材料からなるものである。

【0017】

本発明によると、樹脂材料からなる支持構造体によって、固体電解質の膜の機械的強度を補強することができる。

40 【0018】

また、本発明の固体電解質型燃料電池は、セパレータ、集電体およびハウジングの少なくともいずれか一つを、樹脂材料、カーボン材料および金属材料の少なくともいずれか一つで構成している。

【0019】

本発明によると、従来のセラミックスなどに比べて加工性が良好であって、コストの削減を図ることができる。

【0020】

【発明の実施の形態】

50 本発明の固体電解質型燃料電池は、一対の電極を備え、

前記電極間に固体電解質が設けられた固体電解質型燃料電池において、前記固体電解質が、 $Ba(Zr_{1-x}Ce_x)_{1-y}MyAl_zO_{3-\alpha}$ 、(Mは3価の希土類元素およびInの群から選ばれた1種または2種以上の元素、 $1 > x > 0$ 、 $0.3 > y > 0$ 、 $0.04 > z > 0$ 、 $1.5 > \alpha > 0$)で表される組成の酸化物プロトン伝導体であり、500℃未満の低温においても、電池出力を得ることができる。

【0021】

また、本発明においては、前記固体電解質は、 $BaCe_{1-y}MyAl_zO_{3-\alpha}$ 、(Mは3価の希土類元素およびInの群から選ばれた1種または2種以上の元素、 $0.3 > y > 0$ 、 $0.04 > z > 0$ 、 $1.5 > \alpha > 0$)、 $BaZr_{1-y}MyAl_zO_{3-\alpha}$ 、(Mは3価の希土類元素およびInの群から選ばれた1種または2種以上の元素、 $0.3 > y > 0$ 、 $0.04 > z > 0$ 、 $1.5 > \alpha > 0$)、 $Ba(Zr_{1-x}Ce_x)_{1-y}MyO_{3-\alpha}$ 、(Mは3価の希土類元素およびInの群から選ばれた1種または2種以上の元素、 $1 > x > 0$ 、 $0.3 > y > 0$ 、 $1.5 > \alpha > 0$)、 $BaCe_{1-y}MyO_{3-\alpha}$ 、(Mは3価の希土類元素およびInの群から選ばれた1種または2種以上の元素、 $0.3 > y > 0$ 、 $1.5 > \alpha > 0$)、または、 $BaZr_{1-y}MyO_{3-\alpha}$ 、(Mは3価の希土類元素およびInの群から選ばれた1種または2種以上の元素、 $0.3 > y > 0$ 、 $1.5 > \alpha > 0$)で表される組成の酸化物プロトン伝導体であり、500℃未満の低温においても、電池出力を得ることができる。

【0022】

本発明では、前記酸化物プロトン伝導体の組成の前記Mは、In、Gd、YおよびYbの群から選ばれた1種または2種以上の元素からなることが好ましい。

【0023】

また、本発明では、前記酸化物プロトン伝導体が、 $BaCe_{0.8}Gd_{0.2}Al_{0.02}O_{3-\alpha}$ 、 $BaZr_{0.6}Ce_{0.2}Gd_{0.2}O_{3-\alpha}$ または $BaZr_{0.4}Ce_{0.4}In_{0.2}O_{3-\alpha}$ のいずれかの組成であることが好ましい。

【0024】

また、本発明の固体電解質型燃料電池では、前記電極が、白金担持カーボンからなり、500℃未満の低温においても、良好な電池出力を得ることができる。

【0025】

また、本発明の固体電解質型燃料電池では、前記電極が、微粒子白金と、前記酸化物プロトン伝導体と同成分の材料との混合物であり、500℃未満の低温においても、良好な電池出力を得ることができる。

【0026】

ここで、微粒子白金は、平均粒径が、例えば、 $1\mu m$ 以下のものをいい、好ましくは、例えば、 $20\sim 30nm$

の微粒子白金をいう。

【0027】

また、本発明の固体電解質型燃料電池は、一对の電極を備え、前記電極間に固体電解質が設けられた固体電解質型燃料電池において、前記固体電解質がプロトン伝導体であり、前記一对の電極の一方が、白金を主成分とする電極であり、他方が、白金を担持する多孔質体からなる多孔質電極であり、500℃未満の低温においても、良好な電池出力を得ることができるとともに、前記多孔質電極は、固体電解質の膜の機械的強度を補強する機能も果たすことができる。

【0028】

ここで、白金を主成分とする電極には、白金電極を含むものである。

【0029】

本発明の固体電解質型燃料電池は、一对の電極を備え、前記電極間に固体電解質が設けられた固体電解質型燃料電池において、前記電極が、白金を主成分とする電極であり、前記固体電解質が酸化物プロトン伝導体であって、膜体と、該膜体を支持する支持構造体との一体化構造とされるものであり、固体電解質の膜体の機械的強度を、一体化された支持構造体によって補強することができる。

【0030】

また、本発明の固体電解質型燃料電池は、一对の電極を備え、前記電極間に固体電解質が設けられた固体電解質型燃料電池において、前記固体電解質が、酸化物プロトン伝導体であって、緻密焼結体と多孔焼結体との一体化構造体であり、500℃未満の低温においても、良好な電池出力を得ることができるとともに、前記多孔焼結体は、機械的強度を高める機能も果たすことができる。

【0031】

ここで、緻密焼結体は、ガスを透過させないものであり、多孔焼結体は、ガスを透過させるものである。

【0032】

また、本発明の固体電解質型燃料電池は、セパレータ、集電体およびハウジングの少なくともいずれか一つを、樹脂材料、カーボン材料および金属材料の少なくともいずれか一つで構成しており、従来のセラミックスなどに比べて加工性の良好な材料を使用してコストの低減を図ることができる。

【0033】

なお、セパレータと集電体とは、兼用する構成であってもよい。

【0034】

本発明の固体電解質型燃料電池の製造方法は、少なくとも2枚以上の電解質スラリーのシートを重ね合わせて共焼結して固体電解質と支持構造体との一体化構造とするものであり、共焼結によって、固体電解質の膜の機械的強度を高める支持構造体を、容易に一体化することがで

きる。

【0035】

また、本発明の固体電解質型燃料電池の製造方法は、有機バインダーの量を異ならせた緻密用および多孔用の電解質スラリーのシートを作製し、少なくとも2枚以上の前記シートを重ね合わせて共焼結して固体電解質を、緻密焼結体と多孔焼結体との一体構造体とするものであり、共焼結によって、機械的強度を高める多孔焼結体を緻密焼結体に一体化した固体電解質を得ることができる。

【0036】

以下、本発明の実施例について、図面に基づいて、詳細に説明する。

【0037】

【実施例】

（実施例1）

本発明の実施の形態に係る固体電解質型燃料電池は、図1に示されるように、酸化物プロトン伝導体の固体電解質30と、一対の電極31、31とを備えている。

【0038】

図1の構成において、この実施例の固体電解質型燃料電池は、 $Ba(Zr_{1-x}Ce_x)_{1-y}M_yAl_zO_{3-\alpha}$ 、（Mは3価の希土類元素およびInの群から選ばれた1種または2種以上の元素、 $1 \geq x \geq 0$ 、 $0.3 > y > 0$ 、 $0.04 > z \geq 0$ 、 $1.5 > \alpha > 0$ ）で表される組成の酸化物プロトン伝導体の固体電解質と、白金を主成分とする触媒性能を有する電極とで構成されるものであり、前記固体電解質が $300 \mu m$ 以下の厚さであって、加湿することなく、室温から $350^\circ C$ 以下で電池を作動させることを特徴するものである。

【0039】

本実施例では、まず、固体電解質となる酸化物プロトン伝導体の円柱状焼結体（直径 $13 mm$ 、厚さ $10 mm$ ）を高温固相法により合成し、これを切削加工および研磨によって $300 \mu m$ 以下に薄板化した。この円盤の両面に白金ペースト（田中貴金属製）を塗布、焼き付けし、燃料電池セルを作製した。

【0040】

この作製した燃料電池セルの各々の電極に無加湿の水素ガス、空気を供給し、燃料電池の発電特性を調べた。また、燃料電池セルは、外部からのヒーターで一定の温度を保持できる構造をとっている。

【0041】

図2に、厚さ $220 \mu m$ の $BaZr_{0.4}Ce_{0.4}In_{0.2}O_{3-\alpha}$ を固体電解質に用いた電池セルの各種温度における発電特性（I-V特性）の一例を示す。

【0042】

すなわち、図2は、 $200^\circ C$ および $350^\circ C$ における端子電圧（mV）、出力電流（ $\mu A/cm^2$ ）、出力密度（ mW/cm^2 ）の関係を示している。

【0043】

この図から明らかなように、 $200^\circ C$ でも、加湿することなく発電が可能であることが確認された。

【0044】

また、下記の表1には、本発明の組成を有する酸化物プロトン伝導体（電解質材料）を固体電解質に用いた複数の燃料電池セルの電解質の膜厚と、複数の温度における発電特性を示す最大出力密度との関係を表している。

【0045】

30 【表1】

電解質材料	膜厚 (μm)	最大出力密度 (mW/cm^2)			
		350℃	200℃	100℃	30℃
$\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{In}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	220	0.12	0.004	—	—
$\text{BaZr}_{0.6}\text{Ce}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	300	0.1	0.003	—	—
$\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	300	0.2	0.006	—	—
$\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	250	0.4	0.01	0.001	—
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	300	0.9	0.03	0.002	0.0005
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{Al}_{0.02}\text{O}_{3-\alpha}$	150	1.2	0.04	0.003	0.001
$\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{In}_{0.2}\text{Al}_{0.02}\text{O}_{3-\alpha}$	100	0.25	0.01	0.001	0.0001
$\text{BaZr}_{0.5}\text{Ce}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Al}_{0.02}\text{O}_{3-\alpha}$	150	0.2	0.006	0.0002	—
$\text{BaZr}_{0.52}\text{Ce}_{0.24}\text{Gd}_{0.24}\text{O}_{3-\alpha}$	150	1.0	0.03	0.001	0.0002
$\text{BaZr}_{0.56}\text{Ce}_{0.24}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	100	1.5	0.06	0.004	0.002
$\text{BaZr}_{0.3}\text{Ce}_{0.5}\text{In}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	100	1.4	0.05	0.003	0.002

この表1から明らかなように、室温付近でも、加湿することなく発電する電解質材料が確認された。酸化物プロトン伝導体として、このような温度で発電が確認されたのは従来にない技術と考えられる。

【0046】

本発明によれば、室温付近でプロトン伝導が確認される電解質材料と、薄膜化技術とにより、室温付近で発電可能な固体電解質型燃料電池が提供できる。勿論、室温以上の温度でも、例えば、300℃でも500℃でも発電ができることは図2、表1から明らかである。

【0047】

(実施例2)

酸化物プロトン伝導体では、電解質の厚さを薄くすればするほど、電池内部抵抗を低減でき、電池の出力特性を向上させることができる。

【0048】

しかしながら、機械加工、研磨による薄膜化は、材料の機械強度に依存するところが大きい。従来のプロトン伝導体材料では、450 μm から500 μm の厚さが限度であったが、一般に、電解質単独で300 μm 以下にできる材料であるかどうかが実用上の一つの目安となる。すなわち、本発明では、固体電解質は、300 μm 以下の膜構造であることが好ましい。

50 【0049】

そこで、上述の実施例1の表1で示した複数のプロトン伝導体材料である電解質材料の機械的強度を、次のようにして評価した。

【0050】

すなわち、上述の実施例1で用いた焼結体法により得られた電解質材料を試料とし、機械的研磨により薄膜化したもので、図3に示されるように、直径13mmの円盤状の試料1を研磨し、この試料1の両側を10mmの間*

*隔で支持し、中央の直径部分に1kg重の重さをかけて抗折強度を評価したものである。

【0051】

下記の表2に、前記1kg重に耐え得る限界の膜厚を示している。

【0052】

【表2】

電解質材料	1kg重に耐えうる限界膜厚(μm)
$\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{In}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	250
$\text{BaZr}_{0.6}\text{Ce}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	300
$\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	300
$\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	250
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	350
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{Al}_{0.02}\text{O}_{3-\alpha}$	250
$\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{In}_{0.2}\text{Al}_{0.02}\text{O}_{3-\alpha}$	200
$\text{BaZr}_{0.6}\text{Ce}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Al}_{0.02}\text{O}_{3-\alpha}$	250
$\text{BaZr}_{0.52}\text{Ce}_{0.24}\text{Gd}_{0.24}\text{O}_{3-\alpha}$	250
$\text{BaZr}_{0.56}\text{Ce}_{0.24}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	200
$\text{BaZr}_{0.3}\text{Ce}_{0.5}\text{In}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	250

この表2に示されるように、固体電解質単独で、膜厚100μmまで強度を保つものも存在するが、ほとんどのものは、膜厚300μm程度までは機械研磨により薄膜化が可能であることが確認された。

【0053】

本実施例では、機械的強度が充分でないものに対して、樹脂で機械的強度の補強を行ったものである。

【0054】

本実施例では、上記と同様に、焼結体電解質を切り出し、研磨により薄膜化する。薄膜化した固体電解質膜2

の周囲に、図4に示すように、支持構造体としてエポキシ樹脂棒3で補強を行った。

【0055】

このエポキシ樹脂棒3は、厚さが1mmであって、9mm×9mmの矩形の中央部に、3mm×3mmの開口を有する形状である。このエポキシ樹脂棒3の中央部に、5mm×5mmの矩形の固体電解質膜2の周縁部が保持されたものであって、固体電解質膜2の上面および下面が、エポキシ樹脂棒3の前記開口から臨むように構成されている。また、この例では、固体電解質膜2は、エポキシ樹脂棒3の厚み方向のほぼ中央位置に保持されている。

【0056】

かかるエポキシ樹脂棒3を有する試料4を、上記と同様の試験、すなわち、矩形のエポキシ樹脂棒3の対角線を中心にして、左右5mm離れた位置に支持台を配置し、前記対角線に沿って1kg重の重さを前記エポキシ樹脂棒3にかけることによって行った。

【0057】

この抗折強度試験で強度を調べたところ、表2に示す材料の全てで、1kg重の重さに耐え得ることが可能であることが確認された。また、いずれの試料においても、5mm×5mmの大きさでは、膜厚を50μmまで薄化することができ、図5に示すように、固体燃料電池セル5を複数個同時にエポキシ樹脂棒6で補強することが可能であることが判明した。

【0058】

このエポキシ樹脂棒6では、固体燃料電池セル5の上面は、矩形の開口から空気供給路に臨むとともに、固体燃料電池セル5の下面は、エポキシ樹脂棒6内に形成された水素流路に臨んでいる。

なお、図5において、矢符は、水素流路および空気供給の方向をそれぞれ示している。

【0059】

本実施例で明らかなように、強度を樹脂で補強することにより、薄板化が困難な材料についても、電池の電解質として使用できることが確認された。

【0060】

なお、本実施例では、樹脂にエポキシ系樹脂を用いたが、他の樹脂、例えばポリプロピレン系、ポリエチレン系、ポリアミド系、ポリイミド系、シリコン系、テフロン系の樹脂を用いても勿論よい。

【0061】

(実施例3)

本実施例では、電極材料に白金を主成分とする材料、白金担持カーボン、または、微粒子白金とBa(Zr_{1-x}Ce_x)_{1-y}MyAl_zO_{3-α}、(Mは3価の希土類元素およびInの群から選ばれた1種または2種以上の元素、1≧x≧0、0.3>y>0、0.04>z≧0、1.5>α>0)で表される組成の酸化物プ

ロトン伝導体の固体電解質との混合物を電極に用いるものである。

【0062】

上記実施例1と同様の焼結体電解質に、各種電極を接着し、燃料電池発電特性を調べた。本実施例では、電解質材料に厚さ220μmのBaZr_{0.4}Ce_{0.4}In_{0.2}O_{3-α}を電解質に用いた。電極材料として、実施例1で用いた白金ペースト以外に、微粒子白金ペースト、金、銀、銅、ニッケルの各種ペースト、白金担持カーボンペースト、および、微粒子白金とBaZr_{0.4}Ce_{0.4}In_{0.2}O_{3-α}とを重量比で1:1に混合した混合物をペースト化したものを試験した。なお、本実施例では、ペーストは、ポリビニルアルコール2wt%をトルエンで希釈し、粘度をテルピネオールを滴下して調整した。また、各種金属ペースト接着には、850℃、3時間で焼き付け、白金担持カーボンペーストは200℃でプレスしながら接着を行った。

【0063】

図6に各種電極を用いたときの200℃における電池の出力特性(I-V特性)を示す。この図6においては、ラインL1は、高温焼付け白金、ラインL2は、微粒子白金、ラインL3は、白金担持カーボン、ラインL4は、微粒子白金と電解質との混合物の各電極の出力特性をそれぞれ示している。

【0064】

金や銀、銅、ニッケルなどのペーストでは十分な特性が得られなかった。一方、白金をベースにした材料では、出力が現れ、特に微粒子白金を用いたものや、白金担持カーボンのものは高い出力が得られた。また、微粒子白金と電解質材料との混合物でも高い出力が得られることが判明した。

【0065】

本実施例で、明らかなように、本酸化物プロトン伝導体(電解質材料)と白金微粒子との混合物、または、白金担持カーボンを用いることにより、より高い電池出力を取り出せることが確認された。また、白金微粒子と電解質との混合物電極は、高い電池特性が得られると共に、薄板電解質の強度を補強する意味でも、効果が大きい。実際に実施例2で示した抗折強度試験により測定すると、約2倍の重さまで強度があることがわかった。

【0066】

なお、本実施例では、微粒子白金と電解質材料との混合比を1:1にした例を示したが、1:2でも、2:1でもよいし、電解質材料と全く同じ組成のものでなくてもよい。また、本実施例では、20~30nmの白金微粒子を用いたが、それ以外の微粒子でも勿論よい。

【0067】

(実施例4)

本実施例は、酸化物プロトン伝導体の固体電解質と、白金を主成分とする触媒性能を有する電極と、白金を担持

する多孔質体で構成される多孔質電極とを備え、多孔質電極上に固体電解質膜が形成される構造の燃料電池と、その製法を示すものである。

【0068】

燃料電池の電解質としては、上述したように、薄くすれば（電極間距離を小さくすれば）膜の電気抵抗が減少するので、取り出せる電気量（電流出力）を向上させることができる。従って、電解質は薄く緻密に作製することが必要となる。しかしながら、電解質を薄化すると機械的強度が小さくなり、電池を構成することが困難になる。

【0069】

本実施例では、多孔質電極に強度を持たせることを特徴としている。

【0070】

本実施例では、電解質材料に $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{Al}_{0.02}\text{O}_{3-\alpha}$ を用いた。酢酸バリウム、酸化セリウム、酸化ガドリニウム、水酸化アルミニウムを所定量計り取り、アルコール溶媒中、乳鉢続いて、ボールミルで粉碎混合をし、平均粒度が1ミクロン以下になるまで粉碎混合した。

【0071】

混合粉体を脱脂し、その後充分に乾燥させた。この粉末をセラミックの容器に移し、1050℃で12時間焼成を行い、取り出し後、非水溶媒のベンゼンを用いて遊星ボールミル粉碎を行った。遊星ボールミル粉碎では、粒度を1ミクロン以下に粉碎した。粉碎した粉末を真空乾燥機で充分脱水し、粒径1ミクロン以下の白金粉末と1対1の体積比でトルエン中で混合し、これにポリビニルアルコールを10wt%混合し、さらに可塑剤としてジブチルテレフタレートを加えてスラリーを調整した。なお、溶媒のトルエンは粉体に対して重量比で半分の量とした。

【0072】

このスラリーをポリエチレンテレフタレートのシート上にドクターブレード法により1mm厚のシートに成形した。脱泡乾燥の後、電気炉中で1100℃で8時間焼成した。

【0073】

出来上がったシートは、気孔率約20%で、厚さ0.7mmの多孔質な白金サーメット（多孔質電極）であった。またこのシートの抗折強度は、前記実施例2の測定方法で、1kg重の重さに耐えうるものであった。

【0074】

次に図7に断面図に示される燃料電池セルを作製した。予め焼結法で作製した緻密な100μmの $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{Al}_{0.02}\text{O}_{3-\alpha}$ 電解質膜7に白金電極8を焼き付けた。次に、上述のようにして得られた多孔質電極9の一方の面にカーボンブラック電極10を塗布し、電解質膜7と熱圧着し、燃料電池セルを作製

した。図6に示されるように、多孔質電極9が電解質膜7を支持補強する構造材料として機能することがわかる。

【0075】

このセルに実施例1と同様に水素と空気を供給し、セルの発電特性を調べた。安定に出力は取り出され、室温で最大0.004mW/cm²の出力が得られた。室温で燃料電池として作動することが確認された。

【0076】

10 なお、本実施例では、多孔質電極を作製するのにシート成形後、焼成して作製する方法を示したが、シートにする必要はなく、バルク体でもよいし、また、スラリー調整のバインダー、溶媒は他の物質を用いてもよいし、混合量も規定するものではない。勿論スラリーは如何なる方法で調整してもよいし、実施例では電解質膜は、焼結体から作製されたものであるが、シートから作製されたものでもよいし、蒸着やスパッタなどの気相法を用いてもよい。

【0077】

20 （実施例5）

本実施例は、酸化物プロトン伝導体の電解質が、緻密焼結体と多孔焼結体との一体構造体である固体電解質型燃料電池と、その製法を示すものである。この製法は、電解質スラリーのシートから焼結する方法であって、有機バインダー量を変えたグリーンシートを作製し、少なくとも2種以上のシートを重ね合わせて共焼結するものである。

【0078】

30 本実施例では電解質材料に、 $\text{BaZr}_{0.6}\text{Ce}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Al}_{0.02}\text{O}_{3-\alpha}$ を用いた。酢酸バリウム、水酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化ガドリニウム、水酸化アルミニウムを所定量計り取り、アルコール溶媒中、乳鉢続いて、ボールミルで粉碎混合をし、平均粒度が1ミクロン以下になるまで粉碎混合した。

【0079】

混合粉体を脱脂し、その後充分に乾燥させた。この粉末をセラミックの容器に移し、1300℃で12時間焼成を行い、取り出し後、非水溶媒のベンゼンを用いて遊星ボールミル粉碎を行った。遊星ボールミル粉碎では、粒度を1ミクロン以下に粉碎した。粉碎した粉末を真空乾燥機で充分脱水し、乾燥電解質粉末を得る。この粉末に溶媒として酢酸ブチルとブチルセロソルブの混合溶媒（重量比で4：1）を粉末重量の半分の量で溶かし込み、まず、ボールミル混合粉碎を行った。5φジルコニアボールとポリエチレン容器で24時間粉碎し、粉碎後、#32メッシュフィルターを通してメディアのボールとスラリーを分離した。

【0080】

50 ここで、2種のスラリーを調整する。一つは緻密膜用、もう一つは多孔質膜用である。

【0081】

まず、緻密膜用を調整する。スラリー重量を再測定した後、バインダーとしてポリビニルブチラール（PVB）を6wt%混合し、さらに可塑剤としてブチルベンジルフタレート（BBP）を2wt%加えてスラリーを調整した。なお、溶媒量は粉体に対して重量比で半分の量とした。スラリーを再度ボールミル混合し、真空脱泡した後、ポリエチエンテレフタレートのシート上にドクターブレイド法によりシート成形した。ドクターブレードギャップは、本実施例では、 $500\mu\text{m}$ とし、約 $20\text{mm}/\text{sec}$ の速度でシートを走行させた。塗膜整形後、シートを乾燥させた。得られたシートの厚みは $130\sim 140\mu\text{m}$ の厚さであった。

【0082】

次に多孔質用膜のスラリーを調整した。前記と同様に、スラリーのバインダー量と可塑剤の量を変更してシートを作製した。本実施例では、バインダーのPVB量を12wt%、可塑剤を4wt%にした。上記同様にドクターブレードでシート化し、出来上がったグリーンシートの厚みは約 $100\sim 120\mu\text{m}$ であった。

【0083】

緻密焼結体と多孔焼結体との一体化構造体である燃料電池は、次のようにして作製した。まず、緻密体用グリーンシート1枚、多孔質膜用シート4枚を2cm角に切り取り、 80°C 、 $4\times 10^7\text{Pa}$ で加圧して積層した。積層後、更に15mm角に切断し、電気炉中に投入し、上下をアルミナ平板で挟んだ。上部のアルミナ板の重量は100g程度である。この状態で、電気炉を昇温し、 1600°C 、10時間、空气中で焼成した。出来上がったシートは、厚さ約0.35mmで、緻密膜と多孔体膜との一体化焼結体であり、抗折強度は、前記実施例2の測定方法で、1kg重の重さに耐え得るものであった。また、気密試験を調べたところ、 $1\times 10^{-3}\text{mL}\cdot\text{mm}/\text{atm}\cdot\text{min}\cdot\text{cm}^2$ 以下の通気性で十分な気密性を有していることがわかった。

【0084】

この一体化電解質を用いて図8の断面図に示される燃料電池セルを作製した。一体化電解質12の両面に電極として白金カーボンペースト13を塗布、 200°C でホットプレスし、電池を作製した。このように、多孔質12₁・緻密12₂の一体化電解質12が構造材料としても機能することがわかる。

【0085】

このセルに実施例1と同様に水素と空気を供給し、セルの発電特性を調べた。安定に出力は取り出され、室温で最大 $0.006\text{mW}/\text{cm}^2$ 、 300°C で $1\text{mW}/\text{cm}^2$ の出力が得られた。室温から 300°C まで燃料電池として良好に作動することが確認された。

【0086】

なお、スラリーの調整は上記実施例に規定されるもので

はなく、バインダー、溶媒は他の物質を用いてもよいし、混合量も規定するものではないし、ドクターブレードギャップも規定するものではない。また、緻密、多孔質膜一体化電解質を作製するとき、グリーンシートは本実施例では緻密膜用1枚、多孔質膜用4枚を用いたが、例えば緻密膜1枚の両面に多孔質膜用3枚ずつ重ねてもよいし、重ねる枚数も重ね方もセルデザインに従って行ってもよい。勿論、焼成温度、焼成手法はどのようなパターンでもよい。電極作製も規定するものではない。

10 【0087】

(実施例6)

本実施例は、酸化物プロトン伝導体の固体電解質と、白金を主成分とする触媒性能を有する電極とで構成され、前記固体電解質が平膜体であって、この平膜体と支持構造体とが一体化構造である燃料電池と、この製法を示すものである。この製法は、酸化物プロトン伝導体の電解質の平膜体と支持構造体との一体化構造体を作製する方法として、電解質スラリーのシートから焼結する方法であって、少なくとも2枚以上のシートを重ね合わせて共焼結して作製するものである。

20

【0088】

本実施例では、電解質材料に $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{In}_{0.2}\text{Al}_{0.02}\text{O}_{3-\alpha}$ を用いた。上述の実施例5と同様に、酢酸バリウム、水酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化インジウム、水酸化アルミニウムを所定量計り取り、アルコール溶媒中、乳鉢続いて、ボールミルで粉碎混合をし、平均粒度が1ミクロン以下になるまで粉碎混合した。この混合粉体を脱脂し、その後充分に乾燥させた後、セラミックの容器に移し、 1300°C で12時間焼成を行った。取り出し後、非水溶媒のベンゼンを用いて遊星ボールミル粉碎を行った。遊星ボールミル粉碎では、粒度を1ミクロン以下に粉碎した。粉碎した粉末を真空乾燥機で充分脱水し、乾燥電解質粉末を得る。この粉末に溶媒として酢酸ブチルとブチルセロソルブの混合溶媒（重量比で4:1）を粉末重量の半分の量で溶かし込み、まず、ボールミル混合粉碎を行った。5φジルコニアボールとポリエチレン容器で24時間粉碎し、粉碎後、#32メッシュフィルターを通してメディアのボールとスラリーを分離した。

30

40 【0089】

次にスラリーを調整する。スラリー重量を再測定した後、バインダーとしてポリビニルブチラール（PVB）を6wt%混合し、さらに可塑剤としてブチルベンジルフタレート（BBP）を2wt%加えてスラリーを調整した。なお、溶媒量は粉体に対して重量比で半分の量とした。スラリーを再度ボールミル混合し、真空脱泡した後、ポリエチエンテレフタレートのシート上にドクターブレイド法によりシート成形した。ドクターブレードギャップは、本実施例では、 $500\mu\text{m}$ とし、約 $20\text{mm}/\text{sec}$ の速度でシートを走行させた。塗膜整形後、シ

50

ートを乾燥させた。得られたシートの厚みは130～140 μm の厚さであった。

【0090】

平膜体と支持構造体とが一体化構造である燃料電池は、次のようにして作製した。まず、グリーンシート1枚をそのまま2cm角に切り取り、次に2cm角で幅が1cmになるように枠状にグリーンシートを4枚切り出した。これらのシートを縁を揃えて重ね合わせ、80℃、 $4 \times 10^7 \text{ Pa}$ で加圧して積層した。これを、上下をアルミナ平板で挟んだ状態で電気炉に投入した。上部のアルミナ板の重量は100g程度である。次に電気炉を昇温し、1600℃、10時間、空气中で焼成した。出来上がった一体化焼結体は、縁の厚さ約0.5mmで、平膜体は緻密で厚さは約100 μm であった。この抗折強度は、前記実施例2の測定方法で、1kg重の重さに耐えうるものであった。また、気密試験を調べたところ、 $1 \times 10^{-3} \text{ mL} \cdot \text{mm} / \text{atm} \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^2$ 以下の通気性で十分な気密性を有していることがわかった。

【0091】

この平膜体と支持体の一体化電解質を用いて図9の断面図に示される燃料電池セルを作製した。一体化電解質14の両面に電極15として白金ペーストを塗布、850℃で焼成し、電池を作製した。

【0092】

このように、平膜体14₁と支持体14₂の一体化電解質14が構造材料としても機能することがわかる。

【0093】

このセルに実施例1と同様に水素と空気を供給し、セルの発電特性を調べた。安定に出力は取り出され、室温で最大0.003mW/cm²、300℃で0.5mW/cm²の出力が得られた。室温から300℃まで燃料電池として良好に作動することが確認された。

【0094】

なお、スラリーの調整は、上記実施例に規定されるものではなく、バインダー、溶媒は他の物質を用いてもよいし、混合量も規定するものではないし、ドクターブレードギャップも規定するものではない。また、平膜体、支持体一体化電解質を作製するとき、グリーンシートは本実施例では平板シート1枚、切り抜きシート4枚を用いたが、例えば平板シート2枚で、切り抜きシート5枚重ねてもよいし、切り抜き方もセルデザインに従って行ってもよい。勿論、焼成温度、焼成手法はどのようなパターンでもよい。電極作製も規定するものではない。

【0095】

(実施例7)

本実施例では、実際にハウジングおよびセパレータにカーボン材料やステンレス鋼を用いて集合電池として組立て、安定に作動する実施例を示すものである。

【0096】

まず、最初にステンレス鋼をハウジングおよびセパレータに用いた例を示す。図10に本実施例で作製した燃料電池の構成を示す。固体電解質16に、直径13mm、厚さ220 μm のBaZr_{0.4}Ce_{0.4}In_{0.2}Al_{0.02}O_{3- α} を用い、同図において、上面側のアノード、下面側のカソードには、白金材料を用いて形成した。これを保持するセラミック製の基盤17に接着した。

【0097】

- 10 この接着は、直径9mmの4つの開口を有するとともに、前記開口を中心として直径13.5mmの固体電解質16収納用の円形の凹部が形成された基盤17の前記凹部に、アノードおよびカソードが形成された固体電解質16を収納してその周縁部を接着して前記開口からアノードおよびカソードが臨むように行った。

【0098】

さらに、上下からステンレス製の集電体兼セパレータ18でセルが構成されている。なお、この実施例では、集電体兼セパレータ18は、ハウジングも兼用している。

- 20 【0099】

ステンレス鋼は、SUS304を使用しており、Cr含有量は18%、Ni8%、Fe71%、その他の元素3%で構成されている。また、その熱膨張係数は $11 \times 10^{-6} / \text{K}$ であり、電解質、セラミック基板の熱膨張係数も各々 $10.5 \times 10^{-6} / \text{K}$ 、 $11 \times 10^{-6} / \text{K}$ とほぼ近い。この燃料電池の総電極面積は2cm²である。

【0100】

- 30 このセルを、200℃に保温しながら、アノード、カソードに、矢符でそれぞれ示されるように各々水素、空気を50cc/minの流速で流し、発電試験を行った。この集合電池が良好に発電できた結果を図11に示す。集合電池の発電特性は単セルの発電のトータルと等しく、集合電池として機能することがわかった。また、SUS304の加工は酸化物と比較して容易であり、コストも安価である。また、耐久性に優れている。

【0101】

- 40 なお、本実施例では電解質にBaZr_{0.4}Ce_{0.4}In_{0.2}Al_{0.02}O_{3- α} と電極に白金を用いた事例を示したが、他のプロトン電導性酸化物でも勿論良いし、電極も白金でなくとも良い。また、本実施例では集電体兼セパレーターにSUS304ステンレス鋼を用いた例を示したが、ステンレス鋼はSUS430でもよいし、クロム元素が18%以下の鉄成分が主成分の金属でもよいし、カーボン材料や樹脂材料でもよい。なお、集電体を樹脂材料で構成する場合には、集電用の配線を設けておけばよい。また、電解質を保持する基盤として、セラミックス製のものを用いたが、デザイン及び材質は何でも良い。

- 50 【0102】

なお、ステンレス鋼は、鉄を主成分とし、20%以下のクロム元素を含むのが好ましく、このステンレス鋼の熱膨張係数は、 $9 \sim 15 \times 10^{-6} / \text{K}$ であるのが好ましい。

【0103】

(実施例8)

本実施例では、カーボン材料をセパレータに用いた例を示す。図12に本実施例で作製した3セルスタック燃料電池の構成を示す。固体電解質19に、20mm角、厚さ $280 \mu\text{m}$ の $\text{BaZr}_{0.6}\text{Ce}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Al}_{0.02}\text{O}_{3-\alpha}$ を用い、アノード20、裏面側のカソードには、白金材料を用いて形成した。これをカーボン材料で作製したセパレータ21をセルの上下に配し、集合電池を構成している。カーボン材料は、東海カーボン製G347等方性黒鉛材を用いている。熱膨張係数は $4.2 \times 10^{-6} / \text{K}$ であり、抵抗は $11 \mu\Omega\text{m}$ である。この燃料電池の総電極面積は 6.75cm^2 である。このセルを、 200°C に保温しながら、アノード20、カソードに各々水素、空気を $50 \text{cc}/\text{min}$ の流速で流し、発電試験を行った。なお、211、212は、水素の入口と出口とをそれぞれ示し、213、214は、空気の入口と排ガスの出口とをそれぞれ示している。

【0104】

この集合電池が良好に発電できた結果を図13に示す。集合電池の発電特性は単セルの発電のトータルと等しく、集合電池として機能することがわかった。また、カーボンの加工は酸化物と比較して容易であり、コストも*

$$\begin{aligned} \text{面積抵抗率} (\Omega \text{cm}^2) &= \{1 / \text{イオン導電率} (\text{S} / \text{cm})\} \times \text{膜厚} (\text{cm}) \\ &= \text{比抵抗率} (\Omega \text{cm}) \times \text{膜厚} (\text{cm}) \end{aligned}$$

本実施例では、 $0.001 \text{mW} / \text{cm}^2$ を電池発電の下限値とし、このときの面積抵抗率(約 $10000 \Omega \text{cm}^2$)を基準にして、電解質膜を、良好な材料◎、適用可能な材料○、適用困難な材料×の3段階で評価した。そ

*安価である。また、耐久性に優れている。

【0105】

なお、本実施例では電解質に20mm角、厚さ $280 \mu\text{m}$ の $\text{BaZr}_{0.6}\text{Ce}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Al}_{0.02}\text{O}_{3-\alpha}$ と電極に白金を用いた例を示したが、他のプロトン電導性酸化物でも勿論良いし、電極も白金でなくとも良いし形状、サイズも規定するものではない。また、本実施例ではセパレータに東海カーボン製G347等方性黒鉛材を用いた例を示したが、カーボン材はG348でもSiCコーティングのものでも良い、主成分が黒鉛で形成されているものであればどのようなものでも良い。また、カーボン材料に代えて、ステンレス鋼などの金属や樹脂材料を用いてもよい。もちろん、形状、サイズは規定するものではない。

【0106】

なお、図14には、図12の集合電池を収納したハウジングの概略図を示す。同図において、25は樹脂材料からなる本体ハウジングであり、26は金属材料からなるガス供給部であり、27は、金属材料からなる集電体(集電ハウジング)である。

【0107】

(その他の実施例)

燃料電池の出力は、電解質膜のイオン導電率(S / cm)が高いほど、また膜厚(cm)が小さいほど出力は高くなる。これを考慮した数値として、面積抵抗率(Ωcm^2)がある。面積抵抗率が小さいほど、電池出力は大きくなる。面積抵抗率は、次式によって与えられる。

【0108】

$$\begin{aligned} \text{面積抵抗率} (\Omega \text{cm}^2) &= \{1 / \text{イオン導電率} (\text{S} / \text{cm})\} \times \text{膜厚} (\text{cm}) \\ &= \text{比抵抗率} (\Omega \text{cm}) \times \text{膜厚} (\text{cm}) \end{aligned}$$

の結果を表3に示す。なお、表3では、室温での最小面積抵抗率を示している。

【0109】

【表3】

電解質材料	最小面積抵抗率 ($\Omega \text{ cm}^2$) (比抵抗率 \times 膜厚)	評価
BaZr _{0.6} Ce _{0.2} Gd _{0.2} O _{3-α}	1000	◎
BaZr _{0.4} Ce _{0.4} Gd _{0.1} In _{0.1} O _{3-α}	920	◎
BaZr _{0.4} Ce _{0.4} Nd _{0.2} O _{3-α}	2050	○
BaCe _{0.8} Sm _{0.2} O _{3-α}	1220	○
BaCe _{0.8} Dy _{0.2} O _{3-α}	2340	○
BaCe _{0.8} Eu _{0.2} Al _{0.02} O _{3-α}	1655	○
BaCe _{0.8} Pr _{0.2} O _{3-α}	4550	○
BaCe _{0.8} Pm _{0.2} O _{3-α}	3310	○
BaCe _{0.8} La _{0.2} O _{3-α}	8620	○
BaCe _{0.8} Tb _{0.2} O _{3-α}	4680	○
BaCe _{0.8} Ho _{0.2} O _{3-α}	6770	○
BaCe _{0.8} Er _{0.2} O _{3-α}	7930	○
BaCe _{0.8} Tm _{0.2} O _{3-α}	9620	○
BaCe _{0.8} Lu _{0.2} O _{3-α}	8440	○
BaCe _{0.8} Sc _{0.2} O _{3-α}	2660	○
BaZr _{0.4} Ce _{0.4} Gd _{0.1} In _{0.2} Al _{0.02} O _{3-α}	3260	○
BaZr _{0.6} Ce _{0.2} Gd _{0.1} Y _{0.1} Al _{0.02} O _{3-α}	1580	○
BaZr _{0.4} Ce _{0.2} Gd _{0.4} O _{3-α}	12000	X
BaZr _{0.6} Ce _{0.1} In _{0.3} O _{3-α}	10050	X
BaZr _{0.3} Ce _{0.5} In _{0.2} Al _{0.05} O _{3-α}	10100	X
YSZ	>50000	X

◎:良好な材料 ○:適用可能な材料 X:適用困難な材料

本発明の電解質材料は、良好な材料◎または適用可能な材料○として評価された。

【0110】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、溶液の蒸発、散出、あるいは漏液のないウォーターフリーの固体電解質型燃料電池において、機械的強度に優れるとともに、500℃未満の室温付近までの低温で、電池出力を得ることができる。

【0111】

また、本発明の固体電解質型燃料電池は、固体電解質を、樹脂材料からなる支持構造体で支持するので、固体電解質の膜の機械的強度を補強することができる。

【0112】

また、本発明の固体電解質型燃料電池は、セパレータ、集電体およびハウジングの少なくともいずれか一つを、樹脂材料、カーボン材料および金属材料の少なくともいずれか一つで構成しているので、従来のセラミックスな

29

どに比べて加工性が良好であって、コストの削減を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施例に係る固体電解質型燃料電池の概略断面図である。

【図 2】本実施例における発電特性例を示す図である。

【図 3】本実施例における抗折強度試験を示す図である。

【図 4】本実施例における樹脂による電解質補強例を示す図である。

【図 5】本実施例における樹脂による電解質補強の燃料電池セル例を示す図である。

【図 6】本実施例における発電特性を示す図である。

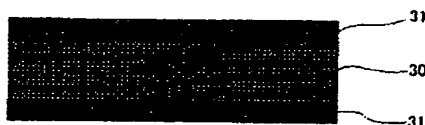
【図 7】本実施例における電池セルの断面図である。

【図 8】本実施例における電池セルの断面図である。

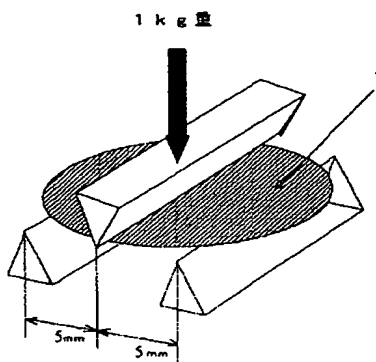
【図 9】本実施例における電池セルの断面図である。

【図 10】集合電池の分解斜視図である。

【図 1】



【図 3】



30

【図 11】図 10 の発電特性を示す図である。

【図 12】他の集合電池の分解斜視図である。

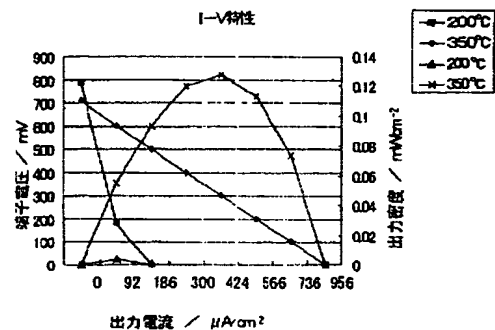
【図 13】図 12 の発電特性を示す図である。

【図 14】ハウジングを含む集合電池の概略構成図である。

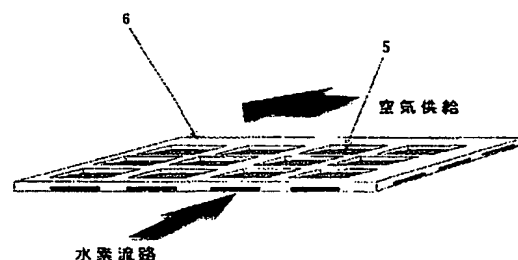
【符号の説明】

- | | |
|-------|--------------|
| 1, 4 | 試料 |
| 2, 7 | 電解質膜 |
| 3, 6 | エポキシ樹脂枠 |
| 5 | 電池セル |
| 8, 15 | 白金電極 |
| 9 | 多孔質電極 |
| 10 | カーボンブラック電極 |
| 12 | 緻密膜多孔質一体化電解質 |
| 13 | 白金カーボン電極 |
| 14 | 平膜体支持体一体化電解質 |

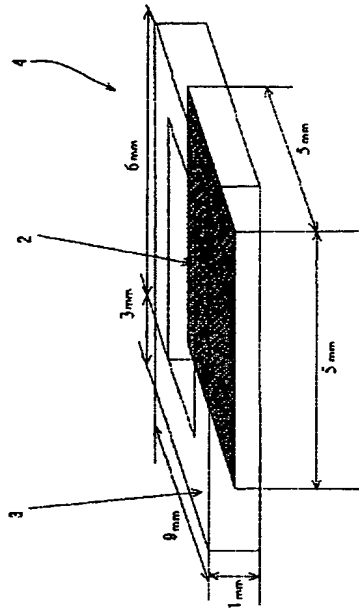
【図 2】



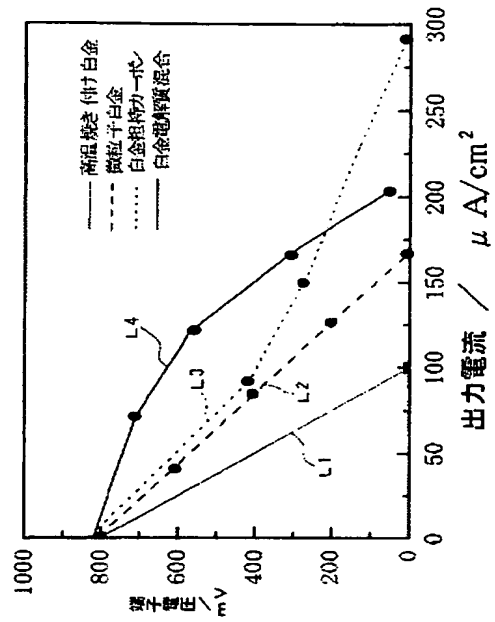
【図 5】



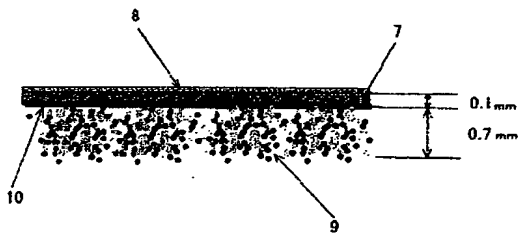
【図 4】



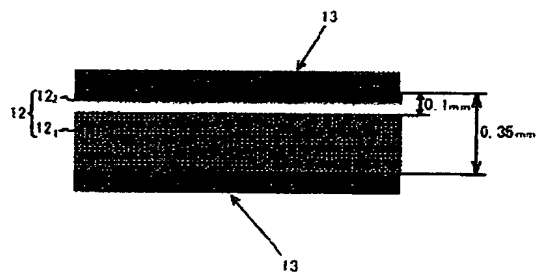
【図 6】



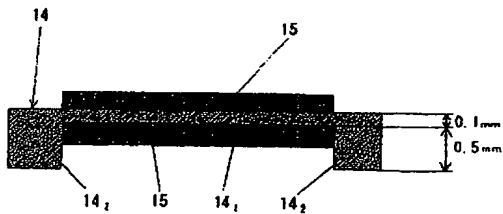
【図 7】



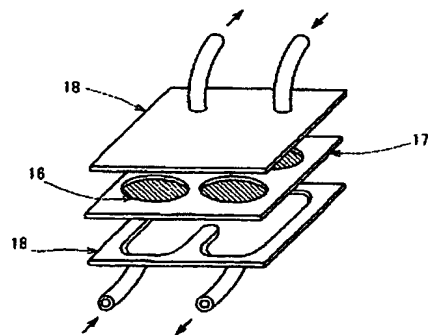
【図 8】



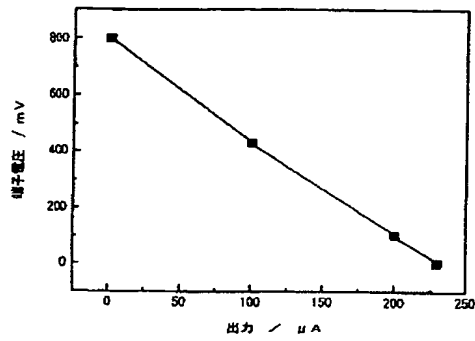
【図 9】



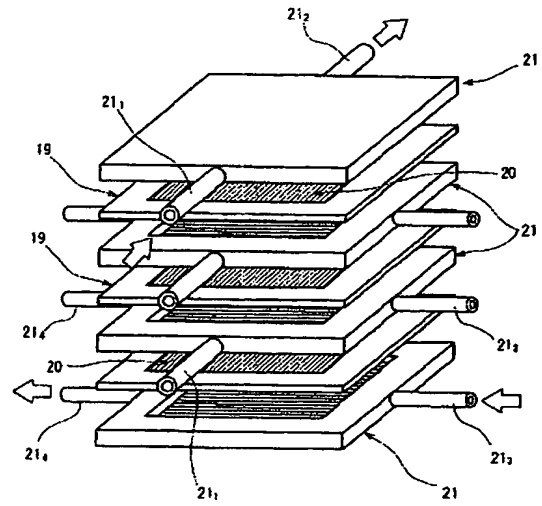
【図 10】



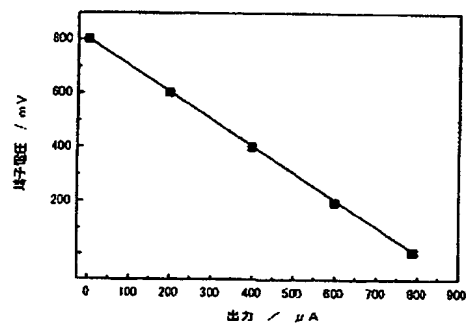
【図11】



【図12】



【図13】



【図14】

